

# METHOD FOR PRODUCING LASER BEAM-MACHINED PRODUCT, AND PROTECTIVE SHEET FOR LASER BEAM MACHINING

Publication number: JP2006192478

Publication date: 2006-07-27

Inventor: MATSUO NAOYUKI; URAIRI MASAKATSU; HINO ATSUSHI

Applicant: NITTO DENKO CORP

Classification:

- international: B23K26/18; B28D5/04; H01L21/301; B23K26/18;  
B28D5/04; H01L21/02;

- European: H05K3/00K3L; B23K26/38; B23K26/38B; B23K26/40;  
B23K26/40B; B23K26/40B6; B23K26/40B6C

Application number: JP20050007370 20050114

Priority number(s): JP20050007370 20050114

Also published as:

EP1681130 (A1)

US2006228650 (A1)

[Report a data error here](#)

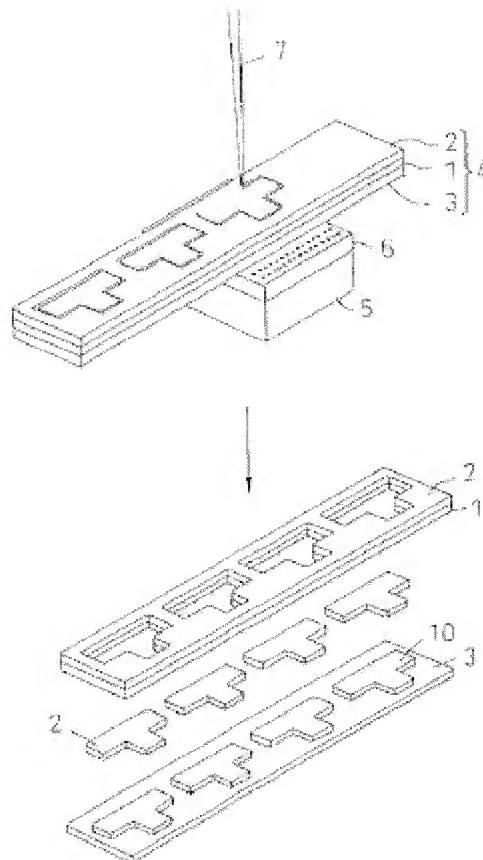
## Abstract of JP2006192478

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a laser beam-machined product using a protective sheet for laser beam machining by which the surface of a work can effectively be suppressed from being contaminated with decomposed matters when the work is machined by the light absorption ablation of a laser beam and a machining precision can be enhanced, and to provide the protective sheet for the method which is used for producing the laser beam-machined product.

**SOLUTION:** This method uses the protective sheet for laser beam machining which comprises at least an protective layer on a base material and in which the ratio of absorbancy indexes, that is, the ratio of the absorbancy index in the wavelength of 532 nm of the protective sheet to the absorbancy index in the wavelength of 532 nm of the used work is <1. The method comprises: a step of sticking the protective layer of the protective sheet to a laser beam emitting surface side of the work; a step of machining the work by the irradiation of the laser beam; and a step of peeling the protective sheet from the machined work.

COPYRIGHT: (C)2006,JPO&NCIPI

FIG. 1



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-192478

(P2006-192478A)

(43) 公開日 平成18年7月27日(2006.7.27)

(51) Int.Cl.

B23K 26/18 (2006.01)  
B28D 5/04 (2006.01)  
H01L 21/301 (2006.01)

F 1

B23K 26/18  
B28D 5/04  
H01L 21/78  
H01L 21/78

テーマコード(参考)

3C069  
4E068  
P  
B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L. (全 16 頁)

(21) 出願番号  
(22) 出願日

特願2005-7370 (P2005-7370)  
平成17年1月14日 (2005.1.14)

(71) 出願人 000003964  
日東電工株式会社  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号  
(74) 代理人 100092266  
弁理士 鈴木 崇生  
(74) 代理人 100104422  
弁理士 梶崎 弘一  
(74) 代理人 100105717  
弁理士 尾崎 雄三  
(74) 代理人 100104101  
弁理士 谷口 俊彦  
(72) 発明者 松尾 直之  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

最終頁に続く

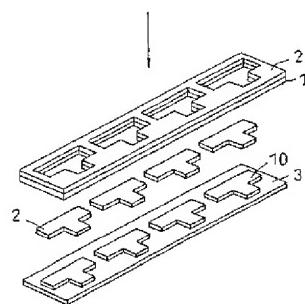
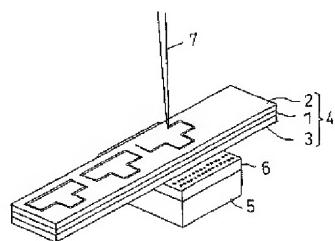
(54) 【発明の名称】 レーザー加工品の製造方法及びレーザー加工用保護シート

(57) 【要約】

【課題】 レーザー光の光吸収アブレーションにより被加工物を加工する際に、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制でき、かつ加工精度を高くすることのできるレーザー加工用保護シートを用いたレーザー加工品の製造方法を提供することを目的とする。また、前記レーザー加工品の製造方法に用いられるレーザー加工用保護シートを提供することを目的とする。

【解決手段】 基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、吸光係数比(レーザー加工用保護シートの波長532 nmにおける吸光係数/使用する被加工物の波長532 nmにおける吸光係数)が1以上であるレーザー加工用保護シートを使用し、前記被加工物のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び被加工物を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の被加工物から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項1】**

基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、吸光係数比（レーザー加工用保護シートの波長 $532\text{ nm}$ における吸光係数／使用する被加工物の波長 $532\text{ nm}$ における吸光係数）が1以上であるレーザー加工用保護シートを使用し、前記被加工物のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び被加工物を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の被加工物から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法。

**【請求項2】**

前記被加工物が、シート材料、回路基板、半導体ウエハ、ガラス基板、セラミック基板、金属基板、半導体レーザーの発光あるいは受光素子基板、MEMS基板、又は半導体パッケージである請求項1記載のレーザー加工品の製造方法。

**【請求項3】**

基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ波長 $532\text{ nm}$ における吸光係数が $20\text{ cm}^{-1}$ 以上であるレーザー加工用保護シートを使用し、金属系材料のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び金属系材料を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の金属系材料から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法。

**【請求項4】**

前記金属系材料が、半導体ウエハ又は金属基板である請求項3記載のレーザー加工品の製造方法。

**【請求項5】**

前記基材は、芳香族系ポリマーを含有する請求項1～4のいずれかに記載のレーザー加工品の製造方法。

**【請求項6】**

前記加工が、切断又は孔あけである請求項1～5のいずれかに記載のレーザー加工品の製造方法。

**【請求項7】**

請求項1～6のいずれかに記載のレーザー加工品の製造方法に用いられるレーザー加工用保護シート。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、シート材料、回路基板、半導体ウエハ、ガラス基板、セラミック基板、金属基板、半導体レーザー等の発光あるいは受光素子基板、MEMS基板、半導体パッケージ、布、皮、又は紙などの各種被加工物に、レーザー光の光吸収アブレーションにより切断、孔あけ、マーリング、溝加工、スクライビング加工、又はトリミング加工などの形状加工を施すことによって得られるレーザー加工品の製造方法に関する。また、本発明は、前記製造方法に用いられるレーザー加工用保護シートに関する。

**【背景技術】****【0002】**

最近の電気・電子機器の小型化等に伴って部品の小型化・高精細化が進んでいる。そのため、各種材料の外形加工についても、加工精度が $\pm 50\mu\text{m}$ あるいはそれ以下の高精細・高精度化が求められてきている。しかしながら、従来のプレス加工等の打ち抜き加工では精度がせいぜい $\pm 100\mu\text{m}$ 程度であり、近年の高精度化の要求には対応できなくなっている。また、各種材料の孔あけについても、高精細・高精度化が求められており、従来のドリルや金型による孔あけでは対応が不可能となってきた。

**【0003】**

近年、その解決方法としてレーザー光を用いた各種材料の加工方法が注目されている。特に、熱ダメージが少なく、高精細の加工が可能であるレーザー光の光吸収アブレーションによる加工方法は、精密な外形加工方法や微細孔あけ方法として注目されている。

#### 【0004】

上記技術としては、例えば、被加工物のダイシング方法として、被加工物をダイシングシートに支持固定して、レーザー光線により被加工物をダイシングする方法が提案されている（特許文献1）。また、ウォーターマイクロジェットとレーザーを組み合わせて半導体ウエハをダイシングする方法も提案されている（特許文献2）。前記特許文献に記載のダイシングシートは、被加工物のレーザー光出射面側に設けられ、ダイシング時及びその後の各工程で被加工物（レーザー加工品）を支持固定するために用いられるものである。

#### 【0005】

ところで、レーザー光を用いた場合には、レーザー加工時に発生するカーボン等の分解物が被加工物の表面に付着するため、それを除去するデスマニアといわれる後処理が必要となる。分解物の付着強度は、レーザー光のパワーに比例して強固となるため、レーザー光のパワーを高くすると後処理での分解物の除去が困難になるという問題があった。また、強固な分解物の場合には、過マンガン酸カリウム水溶液等によるウエットデスマニアが一般的に行われるが、ウエットデスマニアは廃液処理などによる環境負荷が大きいという問題もあった。特に、被加工物の加工テーブル又は粘着シートに接する面側（レーザー光出射面側）は、被加工物の分解物のみならず、レーザー光照射による加工テーブル又は粘着シートの分解物が被加工物の表面に強固に付着する傾向にある。そのため、加工のスループット向上を妨げたり、切断や孔あけの信頼性を低下させてしまうという問題があった。

【特許文献1】特開2002-343747号公報

【特許文献2】特開2003-34780号公報

#### 【発明の開示】

##### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

本発明は、レーザー光の光吸収アブレーションにより被加工物を加工する際に、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制でき、かつ加工精度を高くすることのできるレーザー加工用保護シートを用いたレーザー加工品の製造方法を提供することを目的とする。また本発明は、前記レーザー加工品の製造方法に用いられるレーザー加工用保護シートを提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、下記レーザー加工用保護シート（以下、保護シートともいう）を用いたレーザー加工品の製造方法により上記目的を達成できることを見出し本発明を完成するに至った。

#### 【0008】

すなわち、本発明は、基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、吸光係数比（レーザー加工用保護シートの波長532nmにおける吸光係数／使用する被加工物の波長532nmにおける吸光係数）が1以上であるレーザー加工用保護シートを使用し、前記被加工物のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び被加工物を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の被加工物から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法、に関する。

#### 【0009】

前記保護シートは、レーザー光の光吸収アブレーションにより被加工物をレーザー加工する前に、被加工物のレーザー光照射面側（レーザー光入射面側）に積層され、アブレーションによって発生する分解物や飛散物から被加工物表面を保護するために用いられるものである。

#### 【0010】

保護シートとしては、基材上に少なくとも粘着剤層を有するものを用いる。保護シートに粘着性を付与することにより、保護シートと被加工物との界面の密着性を向上させることができるので、分解物の界面への侵入を抑制することができ、その結果分解物による被加工物表面の汚染を抑制することが可能となる。

#### 【0011】

また、本発明の製造方法においては、吸光係数比（保護シートの波長 $532\text{ nm}$ における吸光係数／使用する被加工物の波長 $532\text{ nm}$ における吸光係数）が1以上である保護シートを選択して使用することが必要である。本発明者らは、吸光係数とレーザー加工性との間に相関関係があり、前記吸光係数比が1以上である保護シートを用いることにより、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制するを見出した。

#### 【0012】

吸光係数比は、保護シートと使用する被加工物とのレーザー加工性に関して重要なパラメータである。ある波長における固体の吸光係数が小さいほど、光エネルギーの吸収は小さい。つまり、固体中での光吸収は、光の侵入長（固体表面からの有効距離：1／吸光係数）で起こり、吸光係数が小さい場合には、光の侵入長が長くなるため体積当たりの蓄積エネルギーが小さくなる。そのため、吸光係数が小さい材料はレーザー加工されにくくなる。

#### 【0013】

本発明のように、吸光係数比が1以上である保護シートを用いることにより、被加工物におけるレーザー光の侵入長よりも保護シートにおけるレーザー光の侵入長を短くすることができる。そのため、被加工物よりも保護シートにおける光エネルギーの吸収が大きくなり、よりレーザー加工されやすくなつたと考えられる。

#### 【0014】

そして、前記吸光係数比が1以上の保護シートを使用することにより、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができる理由としては、以下のように考えられる。吸光係数比が1以上である保護シートは、被加工物と同等又はそれ以上のレーザー加工性を有するため、被加工物と同時又は被加工物よりも先にレーザー光によりエッチングされる。そのため、被加工物の分解物は保護シートのエッティング部分から外部に効率的に飛散し、保護シートと被加工物との界面部分に進入しにくくなる。その結果、被加工物表面の汚染を効果的に抑制できると考えられる。

#### 【0015】

前記吸光係数比は、1.2以上であることが好ましく、さらに好ましくは1.5以上である。吸光係数比が1未満の場合には、保護シートが切断されたり穿孔される前に被加工物のエッティングが進行する。その場合には、被加工物のエッティングにより生じた分解物の飛散経路がないため、保護シートと被加工物との界面部分に分解物が入り込んで被加工物表面を汚染する恐れがある。前記のように被加工物表面が分解物によって汚染されると、被加工物をレーザー加工した後に、保護シートを被加工物から剥離することが困難になつたり、後処理での分解物除去が困難になつたり、被加工物の加工精度が低下する傾向にある。

#### 【0016】

本発明のレーザー加工品の製造方法においては、前記被加工物が、シート材料、回路基板、半導体ウエハ、ガラス基板、セラミック基板、金属基板、半導体レーザーの発光あるいは受光素子基板、MEMS基板、又は半導体パッケージであることが好ましい。

#### 【0017】

また、別の本発明は、基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ波長 $532\text{ nm}$ における吸光係数が $20\text{ cm}^{-1}$ 以上であるレーザー加工用保護シートを使用し、金属系材料のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び金属系材料を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の金属系材料から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法、に関する。

**【0018】**

特に、金属系材料を加工する場合、金属系材料の吸光係数を測定することは困難である。しかし、保護シートの波長 $532\text{ nm}$ における吸光係数を $20\text{ cm}^{-1}$ 以上にすることにより、分解物による金属系材料表面の汚染を効果的に抑制することができた。保護シートの波長 $532\text{ nm}$ における吸光係数は $30\text{ cm}^{-1}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $50\text{ cm}^{-1}$ 以上である。

**【0019】**

前記別の本発明においては、前記金属系材料が、半導体ウエハ又は金属基板であることが好ましい。

**【0020】**

また、前記基材は、芳香族系ポリマーを含有するものであることが好ましい。上記材料は、波長 $532\text{ nm}$ における吸光係数が大きいため、比較的容易に吸光係数比を1以上に調整することができる。

**【0021】**

また、本発明のレーザー加工品の製造方法においては、前記加工が、切断又は孔あけであることが好ましい。

**【0022】**

また、本発明は、前記レーザー加工品の製造方法に用いられるレーザー加工用保護シートに関する。前記保護シートは、特に半導体ウエハをダイシングして半導体チップを製造する場合に好適に用いられる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0023】**

本発明で用いられるレーザーとしては、レーザー加工時の熱的なダメージにより被加工物の孔のエッジや切断壁面の精度及び外見を悪化させず、かつハイパワー出力による高スループットが可能で高精度加工が期待できるNd:YAGレーザー第2高調波のような波長 $532\text{ nm}$ の光を放射するレーザーを用いる。

**【0024】**

被加工物としては、上記レーザーにより出力されたレーザー光の光吸収アブレーションにより加工できるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、各種シート材料、回路基板、半導体ウエハ、ガラス基板、セラミック基板、金属基板、半導体レーザー等の発光あるいは受光素子基板、MEMS (Micro Electro Mechanical System) 基板、半導体パッケージ、布、皮、及び紙などが挙げられる。

**【0025】**

本発明の製造方法は、特にシート材料、回路基板、半導体ウエハ、ガラス基板、セラミック基板、金属基板、半導体レーザーの発光あるいは受光素子基板、MEMS基板、又は半導体パッケージの加工に好適に用いることができる。

**【0026】**

前記各種シート材料としては、例えば、ポリイミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂等からなる高分子フィルムや不織布、それらの樹脂を延伸加工、含浸加工等により物理的あるいは光学的な機能を付与したシート、銅、アルミニウム、ステンレス等の金属シート、又は上記高分子フィルム及び/又は金属シートを直接あるいは接着剤等を介して積層したものなどが挙げられる。

**【0027】**

前記回路基板としては、片面、両面あるいは多層フレキシブルプリント基板、ガラスエポキシ、セラミック、又は金属コア基板等からなるリジッド基板、ガラスまたはポリマー上に形成された光回路あるいは光-電気混成回路基板などが挙げられる。

**【0028】**

前記金属系材料としては、半金属や合金も含み、例えば金、SUS、銅、鉄、アルミニ

ウム、ステンレス、シリコン、チタン、ニッケル、及びタンクス汀など、並びにこれらを用いた加工物（半導体ウエハ、金属基板など）が挙げられる。

#### 【0029】

本発明のレーザー加工品の製造方法においては、基材上に少なくとも粘着剤層を有する保護シートを用いる。そして、吸光係数比が1以上となる保護シートを選択して使用することが必要である。一方、金属系材料をレーザー加工する場合には、波長532 nmにおける吸光係数が $20\text{ cm}^{-1}$ 以上である保護シートを選択して使用することが必要である。

#### 【0030】

前記基材の形成材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリイミド、（メタ）アクリル系ポリマー、ポリウレタン、セルロース、シリコン系ゴム、及びポリプロピレンなどのポリオレフィン系ポリマーなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのうち、ポリイミド、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、及びポリカーボネートなどの芳香族系ポリマーや、セルロース、シリコン系ゴムなどの吸光係数の高い材料を用いることが好ましい。

#### 【0031】

基材には充填剤を添加することができる。充填剤とは、基材の吸光係数を高くするために添加する材料であり、例えば、顔料、染料、色素、Au、Cu、Pt、Ag等の金属微粒子、及び金属コロイド、カーボン等の無機微粒子などが挙げられる。

#### 【0032】

色素は、波長532 nmの光を吸収するものであればよく、また染料としては、塩基性染料、酸性染料、直接染料などの各種染料を用いることができる。前記染料又は色素としては、例えば、ニトロ染料、ニトロソ染料、スチルベン染料、ピラゾロン染料、チアゾール染料、アゾ染料、ポリアゾ染料、カルボニウム染料、キノアニル染料、インドフェノール染料、インドアニリン染料、インダミン染料、キノンイミン染料、アジン染料、酸化染料、オキサジン染料、チアジン染料、アクリジン染料、ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料、チオキサンテン染料、硫化染料、ピリジン染料、ピリドン染料、チアジアゾール染料、チオフェン染料、ベンゾイソチアゾール染料、ジシアノイミダゾール染料、ベンゾピラン染料、ベンゾジフラノン染料、キノリン染料、インジゴ染料、チオインジゴ染料、アントラキノン染料、ベンゾフェノン染料、ベンゾキノン染料、ナフトキノン染料、フタロシアニン染料、シアニン染料、メチン染料、ポリメチン染料、アゾメチン染料、縮合メチン染料、ナフタルイミド染料、ペリノン染料、トリアリールメタン染料、ザンセン染料、アミノケトン染料、オキシケトン染料、及びインジゴイド染料などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0033】

また、染料又は色素は、非線形光学色素であってもよい。非線形光学色素としては、特に制限されず、公知の非線形光学色素（例えば、ベンゼン系非線形光学色素、スチルベン系非線形光学色素、シアニン系非線形光学色素、アゾ系非線形光学色素、ローダミン系非線形光学色素、ビフェニル系非線形光学色素、カルコン系非線形光学色素、及びシアノ桂皮酸系非線形光学色素など）が挙げられる。

#### 【0034】

さらに、染料又は色素としては、いわゆる「機能性色素」も用いることができる。前記機能性色素は、例えば、キャリアー生成材料とキャリアー移動材料とで構成されている。キャリアー生成材料としては、例えば、ペリレン系顔料、キノン系顔料、スクアリリウム色素、アズレニウム色素、チアビリリウム色素、ビスマゾ系顔料などが挙げられる。キャリアー移動材料としては、例えば、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ヒドラゾン誘導体、及びアリールアミン誘導体などが挙げられる。

#### 【0035】

前記充填剤の添加量は、使用するベースポリマーの吸光係数や被加工物の吸光係数など

を考慮して適宜調整することができるが、通常ベースポリマー100重量部に対して5重量部程度であり、好ましくは3重量部程度である。

【0036】

基材は単層であってもよく複層であってもよい。また、膜状やメッシュ状など種々の形状を取り得る。

【0037】

基材の厚さは、被加工物上への貼り合わせ、被加工物の切断や孔あけ、及び切断片の剥離や回収などの各工程における操作性や作業性を損なわない範囲で適宜調整することができるが、通常500μm以下であり、好ましくは3～300μm程度であり、さらに好ましくは5～250μmである。基材の表面は、粘着剤層との密着性、保持性などを高めるために慣用の表面処理、例えば、クロム酸処理、オゾン曝露、火炎曝露、高圧電撃曝露、及びイオン化放射線処理などの化学的又は物理的処理が施されていてもよい。

【0038】

粘着剤層の形成材料としては、(メタ)アクリル系ポリマーやゴム系ポリマーなどを含む公知の粘着剤を用いることができる。

【0039】

(メタ)アクリル系ポリマーを形成するモノマー成分としては、例えば、メチル基、エチル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ブチル基、t-ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、イソデシル基、ウンデシル基、ラウリル基、トリデシル基、テトラデシル基、ステアリル基、オクタデシル基、及びドデシル基などの炭素数30以下、好ましくは炭素数4～18の直鎖又は分岐のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。これらアルキル(メタ)アクリレートは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0040】

(メタ)アクリル系ポリマーの粘着性や凝集力や耐熱性などを改質することを目的として、上記以外のモノマー成分を共重合させてもよい。そのようなモノマー成分としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシエチル(メタ)アクリレート、カルボキシペンチル(メタ)アクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、及びクロトン酸などのカルボキシル基含有モノマー、無水マレイン酸や無水イタコン酸などの酸無水物モノマー、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸8-ヒドロキシオクチル、(メタ)アクリル酸10-ヒドロキシデシル、(メタ)アクリル酸12-ヒドロキシラウリル、及び(4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシル基含有モノマー、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、2-(メタ)アクリラミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリラミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル(メタ)アクリレート、及び(メタ)アクリロイルオキシナタレンスルホン酸などのスルホン酸基含有モノマー、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェートなどのリン酸基含有モノマー、(メタ)アクリラミド、(メタ)アクリル酸N-ヒドロキシメチルアミド、(メタ)アクリル酸アルキルアミノアルキルエステル(例えば、ジメチルアミノエチルメタクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレートなど)、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、酢酸ビニル、スチレン、及びアクリロニトリルなどが挙げられる。これらモノマー成分は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0041】

また、(メタ)アクリル系ポリマーの架橋処理等を目的に多官能モノマーなども必要に応じて共重合モノマー成分として用いることができる。

【0042】

多官能モノマーとしては、例えば、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)

) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトルトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトルテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトルモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトルヘキサ(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、及びウレタン(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これら多官能モノマーは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0043】

多官能モノマーの使用量は、粘着特性等の観点より全モノマー成分の30重量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは20重量%以下である。

#### 【0044】

(メタ)アクリル系ポリマーの調製は、例えば1種又は2種以上のモノマー成分を含む混合物を溶液重合方式、乳化重合方式、塊状重合方式、又は懸濁重合方式等の適宜な方式を適用して行うことができる。

#### 【0045】

重合開始剤としては、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、齐聚チルバーオキサイドなどの過酸化物系が挙げられる。単独で用いるのが望ましいが、還元剤と組み合わせてレドックス系重合開始剤として使用することもできる。還元剤としては、例えば、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、鉄、銅、コバルト塩などのイオン化の塩、トリエタノールアミン等のアミン類、アルドース、ケトース等の還元糖などを挙げることができる。また、アゾ化合物も好ましい重合開始剤であり、2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピオアミジン酸塩、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレオニトリル、2, 2'-アゾビス-N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン酸塩、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオニアミド等を使用することができる。また、上記重合開始剤を2種以上併用して使用することも可能である。

#### 【0046】

反応温度は通常50～85℃程度、反応時間は1～8時間程度とされる。また、前記製造法のなかでも溶液重合法が好ましく、(メタ)アクリル系ポリマーの溶媒としては一般に酢酸エチル、トルエン等の極性溶剤が用いられる。溶液濃度は通常20～80重量%程度とされる。

#### 【0047】

前記粘着剤には、ベースポリマーである(メタ)アクリル系ポリマーの数平均分子量を高めるため、架橋剤を適宜に加えることもできる。架橋剤としては、ポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂、無水化合物、ポリアミン、カルボキシル基含有ポリマーなどがあげられる。架橋剤を使用する場合、その使用量は引き剥がし粘着力が下がり過ぎないことを考慮し、一般的には、上記ベースポリマー100重量部に対して、0.01～5重量部程度配合するのが好ましい。また粘着剤層を形成する粘着剤には、必要により、前記成分のほかに、従来公知の各種の粘着付与剤、老化防止剤、充填剤、老化防止剤、着色剤等の慣用の添加剤を含有させることができる。

#### 【0048】

被加工物からの剥離性を向上させるため、粘着剤は、紫外線、電子線等の放射線により硬化する放射線硬化型粘着剤とすることが好ましい。なお、粘着剤として放射線硬化型粘着剤を用いる場合には、レーザー加工後に粘着剤層に放射線が照射されるため、前記基材は十分な放射線透過性を有するものが好ましい。

#### 【0049】

放射線硬化型粘着剤としては、例えば、前述の(メタ)アクリル系ポリマーに放射線硬化性のモノマー成分やオリゴマー成分を配合した放射線硬化性粘着剤が挙げられる。

#### 【0050】

配合する放射線硬化性のモノマー成分やオリゴマー成分としては、例えば、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトルテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1, 4-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、及び1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリ酸と多価アルコールとからなるエステル化合物、2-プロペニル-3-ブチニルイソシアヌレート、及びトリス（2-メタクリロキシエチル）イソシアヌレートなどのイソシアヌレート化合物などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0051】

放射線硬化性のモノマー成分やオリゴマー成分の配合量は、特に制限されるものではないが、粘着性を考慮すると、粘着剤を構成する（メタ）アクリル系ポリマー等のベースポリマー100重量部に対して、5～50重量部程度であることが好ましく、さらに好ましくは70～150重量部程度である。

## 【0052】

また、放射線硬化型粘着剤としては、ベースポリマーとして、炭素-炭素二重結合をポリマー側鎖または主鎖中もしくは主鎖末端に有するものを用いることもできる。このようなベースポリマーとしては、（メタ）アクリル系ポリマーを基本骨格とするものが好ましい。この場合においては、放射線硬化性のモノマー成分やオリゴマー成分を特に加えなくてもよく、その使用は任意である。

## 【0053】

前記放射線硬化型粘着剤には、紫外線線等により硬化させる場合には光重合開始剤を含有させる。光重合開始剤としては、例えば、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -メチルアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1などのアセトフェノン系化合物、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アニゾインメチルエーテルの如きベンゾインエーテル系化合物、2-メチル-2-ヒドロキシプロピルフェノンなどの $\alpha$ -ケトール系化合物、ベンジルジメチルケタールなどのケタール系化合物、2-ナフタレンスルホニルクロリドなどの芳香族スルホニルクロリド系化合物、1-フェノン-1, 1-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシムなどの光活性オキシム系化合物、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物、チオキサンソン、2-クロロチオキサンソン、2-メチルチオキサンソン、2, 4-ジメチルチオキサンソン、イソプロピルチオキサンソン、2, 4-ジクロロチオキサンソン、2, 4-ジエチルチオキサンソン、2, 4-ジイソプロピルチオキサンソンなどのチオキサンソン系化合物、カンファーキノン、ハロゲン化ケトン、アシルホスフィノキシド及びアシルホスフォナートなどが挙げられる。

## 【0054】

光重合開始剤の配合量は、粘着剤を構成する（メタ）アクリル系ポリマー等のベースポリマー100重量部に対して、0.1～10重量部程度であることが好ましく、さらに好ましくは0.5～5重量部程度である。

## 【0055】

前記保護シートは、例えば、基材の表面に粘着剤溶液を塗布し、乾燥させて（必要に応じて加熱架橋させて）粘着剤層を形成することにより製造することができる。また、別途、剥離ライナーに粘着剤層を形成した後、それを基材に貼り合せる方法等を採用することができる。粘着剤層は1層であってもよく、2層以上であってもよい。必要に応じて粘着

剤層の表面にセパレータを設けてもよい。

【0056】

粘着剤層は、被加工物への汚染防止等の点より低分子量物質の含有量が少ないことが好ましい。かかる点より（メタ）アクリル系ポリマーの数平均分子量は50万以上であることが好ましく、さらに好ましくは80万～300万である。

【0057】

粘着剤層の厚さは、被加工物から剥離しない範囲で適宜選択できるが、5～300μm程度であることが好ましく、さらに好ましくは10～100μm程度、特に好ましくは10～50μm程度である。

【0058】

また粘着剤層の接着力は、SUS304に対する常温（レーザー照射前）での接着力（90度ピール値、剥離速度300mm／分）に基づいて、20N／20mm以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.001～10N／20mm、特に好ましくは0.01～8N／20mmである。

【0059】

前記セパレータは、ラベル加工または粘着剤層を保護するために必要に応じて設けられる。セパレータの構成材料としては、紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂フィルム等が挙げられる。セパレータの表面には粘着剤層からの剥離性を高めるため、必要に応じてシリコン処理、長鎖アルキル処理、フッ素処理等の剥離処理が施されていてもよい。また、必要に応じて、保護シートが環境紫外線によって反応してしまわないように、紫外線透過防止処理等が施されていてもよい。セパレータの厚みは、通常10～200μm、好ましくは25～100μm程度である。

【0060】

以下、吸光係数比が1以上である保護シート（又は波長532nmにおける吸光係数が20cm<sup>-1</sup>以上である保護シート）を使用し、レーザー光の光吸收アブレーションによるレーザー加工品の製造方法を説明する。例えば、切断加工の場合、図1及び図3に示した如く保護シート2と被加工物（又は金属系材料）1と粘着シート3とをロールラミネーターやプレスといった公知の手段で貼り合わせて得られた保護シート-被加工物-粘着シート積層体4を吸着ステージ5の吸着板6上に配置し、該積層体4上に、所定のレーザー発振器より出力されるレーザー光7をレンズにて保護シート2上に集光・照射するとともに、そのレーザー照射位置を所定の加工ライン上に沿って移動させることにより切断加工を行う。なお、被加工物のレーザー光出射面側に設けられる粘着シート3は、レーザー加工前は被加工物を支持固定する役割を果たし、レーザー加工後は、切断物の落下を防止する役割を果たすものであり、レーザー加工性の低いシートを用いる。粘着シート3としては、基材上に粘着剤層が積層されている一般的なものを特に制限なく使用することができる。

【0061】

レーザー光の移動手段としては、ガルバノスキャンあるいはX-Yステージスキャン、マスクイメージング加工といった公知のレーザー加工方法が用いられる。

【0062】

レーザーの加工条件は、保護シート2及び被加工物1が完全に切断される条件であれば特に限定はされないが、粘着シート3まで切断されることを回避するため、被加工物1が切断されるエネルギー条件の2倍以内とすることが好ましい。

【0063】

また、切りしろ（切断溝）はレーザー光の集光部のビーム径を絞ることにより細くできるが、切断端面の精度を出すために、

ビーム径(μm) > 2 × (レーザー光移動速度(μm/sec) / レーザー光の繰り返し周波数(Hz)) を満たしていることが好ましい。

【0064】

また、孔あけ加工の場合、図2に示した如く保護シート2と被加工物1と粘着シート3

とをロールラミネーターやプレスといった公知の手段で貼り合わせて得られた保護シート－被加工物－粘着シート積層体4を吸着ステージ5の吸着板6上に配置し、該積層体4上に、所定のレーザー発振器より出力されるレーザー光7をレンズにて保護シート2上に集光・照射して孔を形成する。

#### 【0065】

孔は、ガルバノスキャンあるいはX-Yステージスキャン、マスクイメージングによるパンチング加工といった公知のレーザー加工方法により形成する。レーザーの加工条件は、被加工材料のアブレーション閾値を元に最適値を決定すればよい。粘着シート3まで穿孔されることを回避するため、被加工物1が穿孔されるエネルギー条件の2倍以内とすることが好ましい。

#### 【0066】

また、ヘリウム、窒素、酸素等のガスをレーザー加工部に吹き付けることにより、分解物の飛散除去を効率化することもできる。

#### 【0067】

また、半導体ウエハの切断加工は、図4の如く半導体ウエハ8の片面を吸着ステージ5上に設けられた粘着シート3に貼り合わせ、さらに他面側に保護シート2を設置し、所定のレーザー発振器より出力されるレーザー光7をレンズにて保護シート2上に集光・照射するとともに、そのレーザー照射位置を所定の加工ライン上に沿って移動させることにより切断加工を行う。レーザー光の移動手段としては、ガルバノスキャンあるいはX-Yステージスキャン、マスク、イメージング加工といった公知のレーザー加工方法が用いられる。かかる半導体ウエハの切断条件は、保護シート2及び半導体ウエハ8が切断され、かつ粘着シート3が切断されない条件であれば特に限定されない。

#### 【0068】

このような半導体ウエハの切断加工においては、個々の半導体チップに切断後、従来から知られるダイボンダーなどの装置によりニードルと呼ばれる突き上げピンを用いてピックアップする方法、或いは、特開2001-118862号公報に示される方式など公知の方法で個々の半導体チップをピックアップして回収することができる。

#### 【0069】

本発明のレーザー加工品の製造方法においては、レーザー加工終了後に保護シート2をレーザー加工品10から剥離する。剥離する方法は制限されないが、剥離時にレーザー加工品10が永久変形するような応力がかからないようにすることが肝要である。例えば、粘着剤層に放射線硬化型粘着剤を用いた場合には、粘着剤の種類に応じて放射線照射により粘着剤層を硬化させ粘着性を低下させる。放射線照射により、粘着剤層の粘着性が硬化により低下して剥離を容易化させることができる。放射線照射の手段は特に制限されないが、例えば、紫外線照射等により行われる。

#### 【0070】

本発明のレーザー加工品の製造方法では、吸光係数比が1以上である保護シート（又は波長532nmにおける吸光係数が20cm<sup>-1</sup>以上である保護シート）を使用しているため、被加工物（又は金属系材料）よりも保護シートのほうがエッチングされやすくなり、保護シートのレーザー光照射部が十分にエッチングされた後に下層の被加工物（又は金属系材料）がエッチングされる。そのため被加工物（又は金属系材料）の分解物は保護シートのエッチング部分から効率的に外部に飛散するため、保護シートと被加工物（又は金属系材料）との界面部分の汚染を抑制できる。したがって、前記製造方法によると、保護シートと被加工物（又は金属系材料）との界面部分に分解物が付着することができないため、被加工物（又は金属系材料）をレーザー加工した後に保護シートをレーザー加工品から容易に剥離することができ、また被加工物（又は金属系材料）のレーザー加工精度を向上させることができる。

#### 【実施例】

#### 【0071】

以下に、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって

限定されるものではない。

#### 【0072】

##### 〔数平均分子量の測定〕

合成した(メタ)アクリル系ポリマーの数平均分子量は以下の方法で測定した。合成した(メタ)アクリル系ポリマーをTHFに0.1wt%で溶解させて、GPC(グルバーミエーションクロマトグラフィー)を用いてポリスチレン換算により数平均分子量を測定した。詳しい測定条件は以下の通りである。

GPC装置: 東ソー製、HLC-8120GPC

カラム: 東ソー製、(GMHHR-H)+(GMHHR-H)+(G2000HHR)

流量: 0.8ml/min

濃度: 0.1wt%

注入量: 100μl

カラム温度: 40°C

溶離液: THF

##### 〔吸光係数の測定〕

使用した保護シート及び被加工物の吸光係数は、分光光度計(日立製作所製、U-3410)を用いて波長532nmにおける吸光度を測定し、その吸光度の値から算出した。

#### 【0073】

##### 実施例1

被加工物としてトリアセチルセルロースシート(厚さ80μm、吸光係数11cm<sup>-1</sup>)を用いた。セロハンフィルム(厚さ20μm)上に、紫外線により硬化可能なアクリル系粘着剤溶液(1)を塗布、乾燥して粘着剤層(厚さ10μm)を形成して保護シート(吸光係数37cm<sup>-1</sup>)を作製した。吸光係数比は3.4であった。

#### 【0074】

なお、前記アクリル系粘着剤溶液(1)は以下の方法で調製した。ブチラクリレート/エチラクリレート/2-ヒドロキシエチラクリレート/アクリル酸を重量比6.0/4.0/4/1で共重合させてなる数平均分子量80万のアクリル系ポリマー100重量部、光重合性化合物としてジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート90重量部、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール(イルガキュア651)5重量部、及びポリイソシアネート化合物(日本ポリウレタン社製、コロネットL)2重量部をトルエン650重量部に加え、均一に溶解混合してアクリル系粘着剤溶液(1)を調製した。

#### 【0075】

前記トリアセチルセルロースシートの片面に上記作製した保護シートをロールラミネーターにて貼り合わせて保護シート付きトリアセチルセルロースシートを作製した。

#### 【0076】

そして、ガラスエポキシ樹脂製吸着板をのせたXYステージ上に、保護シート面を上にして保護シート付きトリアセチルセルロースシートを配置した。波長532nm、平均出力5W、繰り返し周波数70kHzのNd:YAGレーザーの第2高調波をfθレンズにより保護シート付きトリアセチルセルロースシート表面に60μm径に集光して、ガルバノスキャナーによりレーザー光を20mm/秒の速度でスキャンして切断した。このとき、保護シート及びトリアセチルセルロースシートが切断していることを確認した。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離してトリアセチルセルロースシートの保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

#### 【0077】

##### 比較例1

実施例1において、トリアセチルセルロースシートの片面に保護シートを設けなかった以外は実施例1と同様の方法でトリアセチルセルロースシートにレーザー加工を施した。

その後、トリアセチルセルロースシートのレーザー光入射面側の加工周辺部を観察したところ、飛散した分解物残渣が多量に付着していた。

#### 【0078】

##### 比較例2

実施例1において、セロハンフィルムの代わりにポリメタクリル酸メチルからなる基材（厚さ $70\mu\text{m}$ ）を用いた以外は実施例1と同様の方法でトリアセチルセルロースシートにレーザー加工を施した。保護シートの吸光係数は $1.7\text{ cm}^{-1}$ であった。吸光係数比は $0.15$ であった。その結果、保護シートは切断されておらず、下層のトリアセチルセルロースシートがレーザー加工されており、保護シートとトリアセチルセルロースシートとの間に分解物残渣を含む気泡が発生していた。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離し、トリアセチルセルロースシートのレーザー光入射面側の開口部周辺を観察すると、トリアセチルセルロースの分解物残渣が多量に付着していた。

#### 【0079】

##### 実施例2

被加工物として、ポリプロピレンシート（厚さ $100\mu\text{m}$ 、吸光係数 $15.9\text{ cm}^{-1}$ ）を用いた。保護シートの基材としてセロハンフィルムの代わりにポリイミドフィルム（厚さ $25\mu\text{m}$ ）を用いた以外は実施例1と同様の方法により保護シート付きポリプロピレンシートを作製した。保護シートの吸光係数は $54.6\text{ cm}^{-1}$ であった。吸光係数比は $3.4$ であった。

#### 【0080】

また、エチレン-酢酸ビニル共重合体からなるフィルム（厚さ $25\mu\text{m}$ ）上に、前記アクリル系粘着剤溶液（1）を塗布、乾燥して粘着剤層（厚さ $10\mu\text{m}$ ）を形成して粘着シートを製造した。該粘着シートを前記保護シート付きポリプロピレンシートの裏面側に貼付けて、保護・粘着シート付きポリプロピレンシートを作製した。その後、実施例1と同様の方法で切断加工をしたところ、保護シート及びポリプロピレンシートは切断されていたが、粘着シートは切断されていなかった。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離してポリプロピレンシートの保護シート貼り合わせ面（レーザー光入射面側）のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物（付着物）は観察されなかった。

#### 【0081】

##### 実施例3

加工する材料として、シリコンウエハ（厚さ $100\mu\text{m}$ ）を用いた。保護シートの基材としてセロハンフィルムの代わりにポリエチレンナフタレート（厚さ $50\mu\text{m}$ ）を用いた以外は実施例1と同様の方法により保護シート付きシリコンウエハを作製した。保護シートの吸光係数は $76.3\text{ cm}^{-1}$ であった。

#### 【0082】

また、ポリエチレンからなるフィルム（厚さ $100\mu\text{m}$ ）上に、前記アクリル系粘着剤溶液（1）を塗布、乾燥して粘着剤層（厚さ $10\mu\text{m}$ ）を形成して粘着シートを製造した。該粘着シートを前記保護シート付きシリコンウエハの裏面側に貼付けて、保護・粘着シート付きシリコンウエハを作製した。その後、実施例1と同様の方法で切断加工をしたところ、保護シート及びシリコンウエハは切断されていたが、粘着シートは切断されていなかった。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離してシリコンウエハの保護シート貼り合わせ面（レーザー光入射面側）のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物（付着物）は観察されなかった。

#### 【0083】

上記実施例及び比較例から明らかなように、吸光係数比が $1$ 以上である保護シートを使用することにより、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができる。また、金属系材料を加工する場合には、吸光係数が $20\text{ cm}^{-1}$ 以上である保護シートを用いることにより、分解物による金属系材料表面の汚染を効果的に抑制することができる。

。そして、その後の分解物除去工程を大幅に簡素化できるため、環境負荷低減に寄与できるだけでなく生産性の向上をも図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0084】

【図1】本発明におけるレーザー加工品の製造方法の例を示す概略工程図である。

【図2】本発明におけるレーザー加工品の製造方法の他の例を示す概略工程図である。

【図3】レーザー光の光吸収アブレーションにより加工された積層体の断面を示す概略図である。

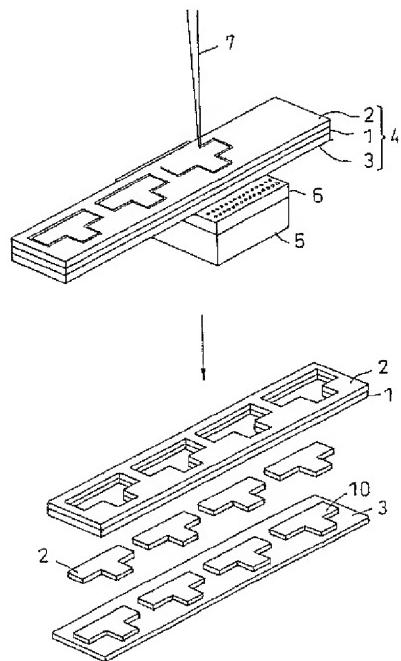
【図4】半導体ウエハのダイシング方法の例を示す概略図である。

【符号の説明】

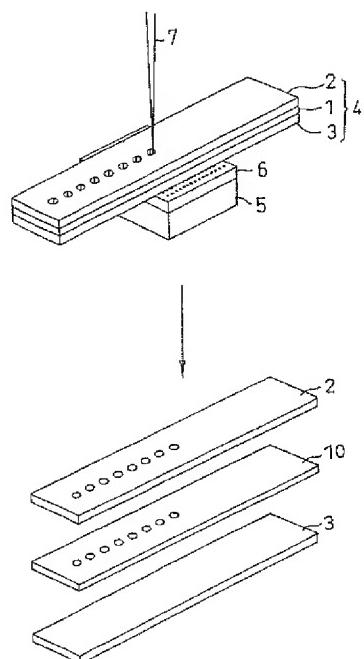
【0085】

- 1 被加工物
- 2 レーザー加工用保護シート
- 3 粘着シート
- 4 積層体
- 5 吸着ステージ
- 6 吸着板
- 7 レーザー光
- 8 半導体ウエハ
- 9 ダイシングフレーム
- 10 レーザー加工品

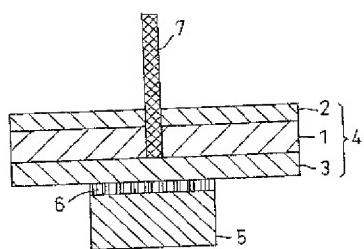
【図1】



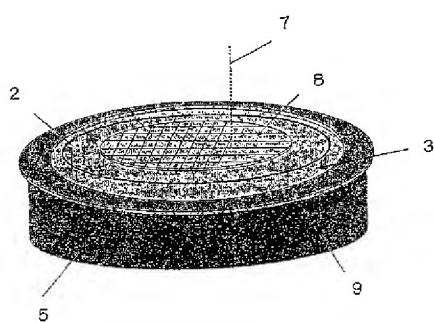
【図2】



【図3】



【図4】



(72)発明者 浦入 正勝  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

(72)発明者 日野 敦司  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

F ターム(参考) 3C069 AA01 BA08 BB01 BB03 BB04 CA03 CA05 CA06 CA11 CB00  
DA05 EA01 EA02 EA05  
4E068 AE01 AF01 CF03 CG05 DA10 DA11 DB01 DB07 DB12 DB13